PROCESS FOR PRODUCING LITHIUM ION POLYMER SECONDARY BATTERY

Publication number: KR20020069601

Publication date: 20

2002-09-05

Inventor:

HAN SEUNG U (KR); KIM SANG PIL (KR); KIM YEONG

JAE (KR); LEE EUN SUK (KR); LEE JU HAK (KR)

Applicant:

SAEHAN ENERTECH INC (KR)

Classification:

- international:

H01M10/38; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/38

- European:

Application number: KR20010009849 20010227 Priority number(s): KR20010009849 20010227

Report a data error here

Abstract of KR20020069601

PURPOSE: Provided is a process for producing a lithium ion polymer secondary battery having excellent charge/discharge property and uniform performance property, which can improve the stability of the battery by using a polymer electrolyte. CONSTITUTION: The process comprises the steps of: preparing an anode(2) by spreading an anode slurry on a current collector, wherein the anode slurry is produced by dissolving a carbon material capable of occlusion and desorption of a lithium ion and a binder in a solvent; preparing a cathode(1) by spreading a cathode slurry on a current collector, wherein the cathode slurry is produced by dissolving a lithium composite oxide, a conductive agent, and the binder in a solvent; preparing the polymer electrolyte(3) by impregnating a porous polymer film with an electrolyte, wherein the porous polymer film is produced by mixing a polymer matrix, using P (VDF-HFP) containing 2-25wt% of PVDF or HFP, with a hygroscopic agent and a plasticizer to prepare a slurry and spreading the slurry on a polymer film and extracting the plasticizer; integrating the anode (2), the polymer electrolyte(3), and the cathode(1) by a thermosetting polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.⁷ H01M 10/38

(45) 공고일자 (11) 등록번호

(24) 등록일자

2003년11월15일 10-0406075 2003년11월05일

(21) 출원번호 (22) 출원일자 10-2001-0009849 2001년02월27일

(65) 공개번호 (43) 공개일자 특2002-0069601 2002년09월05일

(73) 특허권자

새한에너테크 주식회사

충청북도 충주시 목행동 728번지

(72) 발명자

한승우

서울특별시용산구이촌동300-11왕궁아파트3동308호

김영재

충청북도충주시목행동382-1새한사택2동211호

이주학

서울특별시양천구목동901신시가지아파트121동806호

김상필

충청북도충주시목행동382-1새한사택라동421호

이은숙

충청북도충주시목행동345-8새한아파트102동104호

(74) 대리인

김태준

심사관 : 인치복

(54) 리튬이온 고분자 2차전지 제조방법

요약

본 발명은 노트북 PC, 셀룰라 폰 등에 사용되는 리튬이온 폴리마 2차전지의 제조방법에 관한 것으로서, 기존의 이차 전지에 비해 제조 공정이 단순하고 우수한 충방전 특성과 성능이 균일한 특성을 얻음과 동시에 고분자 전해질을 사용 하여 전지의 안정성을 개량시키는 것을 목적으로 하여 안출된 것이다.

본 발명은 리튬이온의 흡장/탈착이 가능한 탄소재 및 결착재를 사용하여 음극을 제조하는 단계; 리튬복합산화물과 도 전재 및 결착재를 사용하여 양극을 제조하는 단계; 다공성의 고분자막을 제조후 전해액을 함침시켜 고분자 전해질을 제조하는 단계; 및 상기 극판과 고분자 전해질을 열경화성 고분자로 일체화시키는 단계를 포함한 것을 특징으로 한리튬이온 폴리마 이차전지의 제조법을 개시한다.

또한 본 발명은 상기 고분자 전해질의 고분자막 제조시 고분자 메트릭스로서 PVDF 또는 HFP의 함량이 2~25중량% 범위에 있는 P(VDF-HFP)중에서 선택된 고분자를 사용하는 것을 또 다른 특징으로 한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 리튬이온 고분자 2차전지의 구성도이며.

도 2는 본 발명에 따른 극판과 고분자전해질의 일체화 단면도이다.

〈※도면의 주요부분에 대한 부호설명〉

1:양국2:음국

3 : 고분자전해질 4 : 양극 리드 5 : 음극 리드 6 : 플라스틱 백

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬이온 고분자 2차전지의 특성 향상을 위한 것으로, PVDF(폴리비닐리덴플루오라이드) 또는 P(VDF-H FP) (폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌)공중합체로 제조된 고분자막을 사용하며, 열경화성 고분자를 사용하여 전극과 고분자전해질을 일체화시킨 구조의 리튬이온 고분자 2차전지의 제조방법에 관한 것이다. 노트북 PC 및 셀룰라 폰(cellular phone)등의 포터블 기기의 급속한 확산으 로 인해서 고용량, 고성능의 재충전용 이 차전지에 대한 수요가 급증하고 있다. 현재, 이차전지로 리튬이온의 흡장, 탈착이 가능한 탄소재를 활물질로 사용한음극, 구조변형에 의해서 리튬이온의 충방전이 가능한 리튬복합산화물을 쓴 양극, 리튬이온의 매개체로 비수 전해액을 사용한 리튬이온 이차전지가 개발되어 널리 쓰이고 있다. 그러나, 이러한 이온전지는 수분과의 반응성이 크고, 열적으로 불안정한 과량의 전해액을 쓰기 때문에 안정성에 대한 우려가 항상 대두되고 있다. 또한 전지 포장재로서 금속 캔 등을 씀으로써 에너지 밀도가 떨어지고, 전지형태 변화가 자유롭지 못한 단점이 있다.

이러한 단점을 보완하기 위하여 제시된 고분자 전해질을 사용하는 리튬고분자전지는 액체 전해질을 사용하는 리튬이 온 이차전지에 비해서 누액이 적고 전지 형태가 자유롭고, 에너지밀도가 높으며, 소형, 경량화 및 박형화가 가능하며 안전성이 우수한 장점을 갖고 있다. 리튬고분자전지의 특성은 고분자 전해질에 의존하며, 특히 고분자의 종류, 제조방법 및 전해액에 의해서 좌우된다.

미국특허 제 5296318등에는 일반적인 고분자 전해질이 갖는 수분이 거의 없는 상태에서 제작하는 등 공정상의 어려움과 낮은 기계적 강도에 따른 문제를 해결하고, 겔 형태의 고분자 전해질이 갖는 높은 이온전도도 및 높은 전해액 함침성을 갖는 혼성 고분자막을 제시하고 있다. 여기에서 고분자전해질의 제작은 고분자 막을 형성하기 위해 P(VDF-HFP) 공중합체를 사용하고 기계적 강도를 증가시키기 위해 실리카를 사용하며 리튬이온의 이동통로를 만들기 위해 DBP로 제조된 슬러리를 필름에 도포하여 제조한다. 이 방법은 P(VDF-HFP)의 높은 이온전도도로 인해서 리튬 이온전지와 동일한 전지 특성을 나타내면서도, 고분자 전해질을 사용함에 의해 안정성이 뛰어나고 구조 변형성이 우수하고 초박막화할 수 있는 장점이 있다.

그러나 이 방법은 위의 장점에도 불구하고, 높은 휘발성을 갖는 아세톤 용제를 쓰기 때문에 극판슬러리를 집전체 메쉬(mesh)위에 직접 도포하기가 어려우며 이로 인해서 PET 필름 위에 도포하여 메쉬위에 열압착하여 극판을 제조하기 때문에 균일한 성능의 극판을 제조하기 어렵고, 제조코스트가 높아진다. 또한 극판/고분자 전해질을 열과 압력에 의해서 일체화하는 라미네이숀 공정은 균일하게 일체화하기가 어려우며, 이로 인한 극판/고분자전해질의 높은 계면 저항은 전지 특성 열화를 일으키는 주요 원인이 된다. 전해액의 이동통로를 위해 극판과 고분자전해질에 첨가한 가소 제는 추출하는 공정에 따라서 전지성능 차이가 매우 크기 때문에, 균일한 성능의 전지를 제작하기가 어려우며, 또한 대량생산에 필요한 연속성이 떨어지는 등의 단점이 있다.

그리고, 한국특허 제2000-0028263에는 PE나 PE/PP 등의 폴리올레핀 세퍼레이터에 고분자 전해질을 도포하여 고분자 전해질의 낮은 기계적 강도를 개선하였고, 가소제가 없는 극판과 고분자 전해질을 일체화하기 위하여 음국/고분자 전해질/PE/양극의 순으로 감아서 전지를 제작하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 폴리올레핀에 도포한 고분자 전해질은 수분에 민감하게 반응하기 때문에 무수분위기 하에서 고분자전해질을 제작해야 하며, 유연성이 낮기 때문에 와인딩 이외의 방법으로 전지를 제작할 수 없는 단점이 있다. 와인딩 방법은 적층(Stacking)방법에 비해서 전지를 광면적화 및 초박막화할 수 없는 단점이 있다.

또한 최근에 상용화가 개시된 ALB(Advanced Lithium Battery)는 리튬이온 2차전지용 전극을 그대로 사용하며, 세퍼레이터 재질로는 PE 또는 PP, PE/PP계를 사용한다. 특수 고분자 계통의 접착제를 사용하여 전극과 세퍼레이터를 일체화하며, 알루미늄 파우치내에 극군을 넣어 전지를 조립한다. 그러나, 일반적으로 세퍼레이타 재질로 사용되는 PE 또는 PP, PE/PE계 재질은 전해액 함침성이 떨어지며 고가이고, 또 여기에 사용되는 특수 접착제는 유기 전해액 내에오랜 시간 또는 고온하에 방치하면 결착성이 떨어져 전극과 세퍼레이터가 분리되어 전지 성능을 열화시키는 문제점이 남아 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 고분자 전해질을 사용함으로써 리튬이온 전지의 안정성을 개선하고, 전해액에 안정한 열경화성 고분자 접 착제를 이용하여 극판과 고분자 전해질을 일체화함으로써 공정이 단순하며, 우수한 충방전 특성 및 성능이 균일한 리튬이 차고분자 전지를 제공 하는 것을 그 목적으로 한 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하는 일방법으로, 리튬이온이 흡장/탈착이 가능한 탈소재 및 결착재를 용매에 녹여 음극 슬러리를 만들어 이를 집전체에 도포하여 음극을 제조하는 단계; 리튬복합산화물과 도전재 및 결착재를 용매에 녹여 양극슬러리를 만들어 이를 집전체에 도포하여 양극을 제조하는 단계; 다공성 구조를 지닌 고분자막 전해액을 함침시켜 고분자 전해질을 제조하는 단계; 및 상기 극판과 고분자 전해질을 열경화성 고분자로 일체화시키는 단계를 포함하는 것을 특 징으로 한 이차전지 제조법을 개시한다.

이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 이차전지는 도 1에 나타낸 바와 같이 양극(1), 음극(2)으로 된 극판과, 고분자 전해질(3), 양극과 음극의 리드(4)(5), 플라스틱백(5)으로 구성되며, 상기 양극(1), 음극(2) 및 고분자 전해질(3)은 도 2에 나타낸 바와 같이 열경화성 고분자(7)를 사용하여 일체화 된 것이다.

본 발명에서 음극(2)은 리튬이온의 흡장/탈착이 가능한 탄소재 및 결착재를 사용해 제조되는데, 리튬이온의 흡장 탈착이 가능한 물질로는 메소페이즈 카본화이버(Meso Phase Carbon Fiber), 메소페이즈 카본마이크로 비드(Meso Phase Carbon Micro Beads), 인조흑연 및 천연흑연 등이 있으며, 이들 중에서 선택된 탄소재 음극 활물질과, PVDF, P (VDF-HFP), PTFE 등에서 선택된 고분자 결착재를 NMP와 같은 용매에 녹여서 혼합한 슬러리를 집전체인 구리호일에 직접 도포한 후 열 압착하는 방법으로 제조된다.

또한, 양극(1)은 리튬코발트 산화물, 리튬망간 산화물, 리튬니켈 산화물, 리튬니켈망간 산화물, 리튬니켈코발트 산화물, 리튬코발트 망간 산화물 중에서 선택되는 리튬복합 산화물과 도전재 및 결착재를 용매에 녹여 혼합한 슬러리를 집전체인 알루미늄 호일에 직접 도포한 후 열 압착하여 제조된다. 이때 결착재는 음극에 사용되는 고분자 결착재가 사용될 수 있으며, 그중에서 특히 PVDF 또는 HFP의 함량이 2~25중량% 범위에 있는 P(VDF-HFP) 공중합체가 고분자 결착재가 더욱 바람직하다.

이와같이 본 발명의 극판은 활물질과 PVDF 혹은 P(VDF-HFP)를 NMP와 같은 용매에 녹여서 제조한 슬러리를 집전체인 호일에 직접 도포함에 의해 집전체와 활물질간, 활물질간의 결착력이 증대되고, 집전체와의 계면저항이 낮아진다. 또한 극판 두께를 얇게 함으로써 리튬이온의 이동 경로를 단축시키고, 도포 후에 롤압착하여 전극저항을 낮출 수있다.

본 발명에서 고분자 전해질은 PVDF, PAN, P(VDF-HFP), PMMA, PTFE, PVC, PMA 혹은 기타공중합체에서 적어도 한가지를 포함하는 고분자매트릭스와 무기물 첨가제(흡습재) 및 가소제를 용매에 용해한 겔 용액을 고분자 필름(특히 PET필름) 위에 얇게 도포하고, 에테르 메탄을 또는 비극성 용매로 가소제를 추출하여 얻어지는 다공성 고분자막과 전해액으로 구성된다. 고분자막은 전해액이 함습되지 않은 상태이므로 취급이 용이하며, 추출과정에서 수분 등의 불순물이 제거되기 때문에 무수분위기 하에서 제조할 필요가 없으며 제조가 용이한 장점이 있다. 그리고 상기 고분자막에 함습되는 전해액은 리튬염/비양자성 용매로 이루어진 것이 사용된다.

극판과 고분자막을 일체화시키는 방법은 도 2의 구조와 같이 음극과 고분자막 위에 열경화성 고분자(특히 니트릴계 고분자)를 도포 혹은 적하하여 음극/고분자막/양극을 일체화한다. 일체화 방법은 음극/고분자막/양극을 감거나 적층 혹은 지그재그 적층하는 방법 등이 사용될 수 있으나, 특정 방법에 구애받지 않는다. 일체화된 전지는 알루미늄 파우치 안에 넣고 전해액을 주입하면, 고분자막의 다공성 영역에 전해액이 함습되면서 이온전도성이 우수한 고분자 전해질이 되고, 극판과 고분자전해질의 일체화로 인해 계면저항이 낮고 우수한 충방전 특성을 가지는 리튬 이차고분자 전지가 제조된다.

고분자막은 전술한 바와 같이 고분자 매트릭스와 전해질의 흡습성을 향상시킬 수 있는 제올라이트, 다공성 실리카, 다공성 알루미나 등의 흡습제 및 가소제를 녹인 슬러리를 고분자 필름위에 도포한 다음 에테르, 메탄올 또는 비극성용매로 가소제를 추출하여 제조되는데, 이때 고분자 매트릭스로는 PVDF 또는 HFD의 함량이 2~25중량% 범위에 있는 P(VDF-HFP)공중합체를 사용하는 것이 고분자 전해액 함침성이 우수하고 전지의 특성을 더욱 향상시키는 효과가 있다.

다공성 고분자막 제조시, 첨가되는 흡습제로는 제올라이트, 다공성 실리카, 다공성 알루미나 등이 있으며, 가소제로는 디부틸프탈레이트 등과 같은 일반적인 가소제가 사용될 수 있다.

위에서 제작한 극판과 고분자막을 일체화 하는 경우 음극/열경화성 고분자/고분자막/열경화성 고분자/양극의 순으로 감거나, 적층 혹은 지그재그 적층하여 압착 혹은 열을 가하는데, 열경화성 고분자는 도포/건조 후에는 접착성이 없지만 압착 혹은 열의 인가에 의해 접착성을 띠는 성질을 지니며, 이로 인해서 극판과 고분자막을 낮은 계면저항으로 일체화시킬 수 있다. 이러한 열경화성 고분자로는 니트릴계 고분자가 특히 바람직한데, 이 외에도 아마이드 고분자, PVDF 고분자, 폴리올레핀 고분자, 스타일렌부틸렌 고분자, PVC 또는 기타 공중합체 등도 단독 또는 혼합 사용하는 것이 가능하다.

이하에서 실시예 및 비교실시예를 들어 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다.

[실시예 1]

음극은 활물질로 MCMB 92중량부와 PVDF 8중량부를 NMP 용매에 녹여서 슬러리를 만들고, 구리 호일 위에 도포하여, 열풍건조하고 롤압착하여 제작하였다. 양극은 LiCoO 2 와 아세틸렌 블랙 및 PVDF를 각각 90, 6, 4중량부를 NMP에 녹여서 슬러리를 만들고, 알루미늄 호일 위에 도포하여 열풍건조하고 롤압착하여 제작하였다. 고분자막은 P(VD

F-HFP), 다공성 실리카 및 디부틸프탈레이트를 아세톤에 녹이고 PET 필름 위에 도포하여 건조 후에 디부틸프탈레이트를 추출하여 다공성을 형성시켰다. 음극과 양극 및 고분자막을 도 2에 도시한 것과 같이 니트릴계 고분자막을 적하하면서 적층하고 열과 압력을 가해서 일체화하였다. 일체화된 전지를 플라스틱 백에 넣은 후 EC+EMC/1M LiPF $_6$ 전해액을 주입하여 진공포장하였다. 전지를 $_4.2\sim3.0V$ 범위에서 $_1$ mA/cm 전류를 인가하여 전지의 충방전 특성을 조사하여 표2에 나타내었다.

[실시예 2]

극판과 고분자막을 제작하는 방법은 실시예1과 동일하게 하고, 음극/고분자막/양극을 니트릴계 고분자를 적하하지 않고 감아서 전지를 제작하였다. 이하의 과정은 실시예1과 동일하게 하고 전지 특성을 조사하여 표 2에 나타내었다. [비교실시예 1]

음극은 활물질로 MCMB 75 중량부, P(VDF-HFP) 8 중량부 및 디부틸프탈레이트 17중량부를 아세톤에 녹여서 슬러리를 만든 후 PET에 도포한 후 Cu exmet 위에 일 정압력 및 온도를 가하여 만들었다. 양극은 리튬코발트산화물 75 중량부와 아세틸렌 블랙 5중량부, P(VDF-HFP) 6중량부 및 디부틸프탈레이트 14중량부를 아세톤에 녹여서 슬러리를 만든 후 PET에 도포한 후 Al exmet 위에 일정압력 및 온도를 가하여 만들었다. 고분자 전해질은 P(VDF-HFP) 4 0중량부, 실리카 30중량부 및 DBP 30중량부를 아세톤에 혼합시킨 슬러리를 PET 필름에 도포하여 제작하였다. 양극/고분자전해질/음극/고분자 전해질/양극이 되도록 열과 압력을 가하여 라미네이숀한 단전지를 DBP 추출 후, 적층 및 전해액 주입 공정을 거친 전지를 플라스틱 백에 넣어서 제작하였다. 실시예1과 동일한 조건으로 전지 특성을 조사하여 표 2에 나타내었다.

[비교실시예 2]

음극과 양극의 제작방법은 실시예1과 동일하고, 고분자막은 무수분위기하에서 PAN, 다공성 실리카 및 1M LiPF 6을 EC와 EMC 용매에 녹여서 PE 세퍼레이터 위에 도포하였다. 음극과 양극 및 고분자막을 와인딩하고 플라스틱 백에 넣은 후 진공포장하였다. 실시예 1과 동일조건으로 전지의 충방전 특성을 조사하여 표 2에 나타내었다.

상기 본 발명 실시예의 고분자막과 PE 세퍼레이터를 전해액 내에 2시간 함침후 전해액 함습량을 하기 표 1에 나타내었다.

[班1]

	본 발명 고분자전해질	PE 세퍼레이타
전해액 함습량	0.907mg/cc	0.538mg/cc

[丑 2]

시료	100회 싸이클 방전 용량 유지율(%)	300회 싸이클 방전 용량 유지율(%)	500회 싸이클 방전 용량 유지율(%)	กา
실시예1	95	87	78	
실시예2	93	79	61	
비교실시예1	78	63	43	
비교실시예2	80	65	51	

발명의 효과

상기 실시예 및 비교실시예에서도 나타나듯이 본 발명에 따른 리튬이온 고분자 이차전지는 극판과 고분자 전해질을 열경화성 고분자로 일체화시킴에 의해 제조공정이 단순화되는 한편 우수한 충방전 특성 및 성능이 균일한 특성을 나 타내며, PVDF 혹은 P(VDF-HFP)를 고분자 매트릭스로 하여 제조한 고분자 전해질을 사용함에 의해 리튬이온 전지 의 안정성 개선 및 성능 개선을 이룰수 있는 등의 유용성을 지닌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

리튬이온의 흡장/탈착이 가능한 탄소재 및 결착재를 용매에 녹여 음극슬러리를 만들어 이를 집전체에 도포하여 음극을 제조하는 단계; 리튬복합산화물과 도전재 및 결착재를 용매에 녹여 양극슬러리를 만들어 이를 집전체에 도포하여 양극을 제조하는 단계; 다공성 구조를 지닌 고분자막을 제조한 후 전해액을 함침시켜 고분자 전해질을 제조하는 단계; 및 상기 음극, 고분자 전해질 및 양극을 열경화성 고분자로 일체화 시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한 리튬이온 고분자 이차전지 제조방법.

청구항 2.

리튬이온의 흡장/탈착이 가능한 탄소재 및 결착재를 용매에 녹여 음극 슬러리를 만들어 이를 집전체에 도포하여 음극을 제조하는 단계; 리튬복합산화물과 도전재 및 결착재를 용매에 녹여 양극 슬러리를 만들어 이를 집전체에 도포하여 양극을 제조하는 단계; 다공성 고분자막에 전해질을 함침하여 고분자 전해질을 제조하는 단계를 포함하는 이차전지 제조공정에 있어서, 상기 고분자막은 PVDF 또는 HFP 의 함량이 2~25중량% 범위에 있는 P(VDF-HFP)를 사용한 고분자 매트릭스에 흡습제 및 가소제를 혼합용해시킨 슬러리를 고분자 필름위에 도포한 후 가소제를 추출시켜 얻어

진 다공성 고분자막임을 특징으로 하는 리튬이온 고분자 이차전지 제조방법.

청구항 3.

(1회 정정)

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 결착재는 PVDF 또는 HFP의 함량이 2~25중량% 범위에 있는 P(VDF-HFP)중에서 선택된 고분자 결착재임을 특징으로 하는 리튬이온 고분자 이차전지 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 열경화성 고분자는 니트릴계 고분자, PVDF 고분자, 폴리올레핀계 고분자, 스타일렌부타일렌 고분자, 아미드 고분자 및 PVC 중에서 선택된 고분자임을 특징으로 하는 리튬이온 고분자 이차전지 제조방법.

청구항 5.

(1회 정정)

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 리튬복합산화물은 리튬코발트산화물, 리튬망간산화물, 리튬니켈산화물, 리튬니켈망간산화물, 리튬니켈코발트산화물, 리튬코발트망간산화물 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 리튬이온 고분자 이차전지 제조방법.

청구항 6.

(1회 정정)

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 전해액은 리튬염/비양자성 용매로 이루어진 것임을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지제조방법.

도면



